云　南　植　物　研　究　2001，**23**（3）：385～393
Acta Botanica Yunnanica

黄白红菇的化学成分*

高锦明[1,2]，沈　杰[2]，杨　雪[1]，刘吉开[1]**

（1 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明　650204；
2 西北农林科技大学生命科学院，陕西 杨陵　712100）

摘要：从野生真菌黄白红菇 *Russula ochroleuca*（Pers.）Fr. **子实体中首次分得** 11 **个化合物，经光谱法和化学法分别鉴定为** 2 **个脑苷脂：**1－O－β－D－**吡喃葡萄糖基**－（2S，3R，4E，8E，2′R）－2－N－（2′－**羟基棕榈酰**）－9－**甲基**－4，8－sphingadienine（cerebroside B，**1**）**和** 1－O－β－D－**吡喃葡萄糖基**－（2S，3R，4E，8E，2′R）－2－N－（2′－**羟基十八烷酰**）－9－**甲基**－4，8－sphingadienine（cerebroside D，**2**）；3 **个麦角甾醇：**5α，8α－epidioxy－（22E，24R）－ergosta－6，22－dien－3β－ol **3**、（22E，24R）－ergosta－7，22 －dien－3β－ol **4**、（24S）－ergosta－7－en－3β－ol **5**；2 **个含氮杂环化合物：尿嘧啶**（uracil **6**），**腺嘌呤**（adenine **7**），1 **个含硫化合物：硫代乙酸酐**（thioacetic anhydride **8**），**以及乙基**－β－D－**吡喃葡萄糖苷**（ethyl－β－D－glucopyranoside **9**），D －**阿洛醇**（D－allitol **10**），**硬脂酸**（stearic acid 11）。**化合物 1 和 2 为首次从红菇科真菌获得，8 作为天然产物系首次报道。**

关键词：黄白红菇；红菇科；担子菌；硫代乙酸酐；脑苷脂

中图分类号：Q 946　　　**文献标识码：**A　　　**文章编号：**0253－2700(2001)03－0385－09

The Constituents of *Russula ochroleuca* Basidiomycetes

GAO Jin－Ming[1,2]，SHENG Jie[2]，YANG Xue[1]，LIU Ji－Kai[1**]

(1 *Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China；
(2 *Northwest Sci. & Tech. University of Agriculture and Forestry*，*Yangling*，712100 ，China)

Abstract：Eleven known compounds，1－O－β－D－glucopyranosyl－（2S，3R，4E，8E，2′R）－2－N－（2′－hydroxypalmitoyl）－9－methyl 4，8－ sphingadienine（cerebroside B）(**1**)，1－O－β－D－glucopyranosyl－（2S，3R，4E，8E，2′R）－2－N－（2′－hydroxyoctadecanoyl）－9－methyl－4，8－sphingadienine（cerebroside D）(**2**)，5α，8α－epidioxy－（22E，24R）－ergosta－6，22－dien－3β－ol (**3**)，（22E，24R）－ergosta－7，22－dien－3β－ol (**4**)，（24S）－ergosta－7－ene－3β－ol (**5**)，uracil (**6**)，adenine (**7**)，thioacetic anhydride (**8**)，as well as ethyl－β －D －glucopyranoside (**9**)，D－allitol (**10**) and stearic acid (**11**) have been isolated from the fruiting bodies of *Russula ochroleuca*（Pers.）Fr.，Basidiomycetes. Their structures were determined by means of spectral and chemical methods. It is the first report that compound 8 was isolated as a natural product.

---

* **基金项目：云南省自然科学基金资助项目**（2000B0066M）
** **通讯联系人**
收稿日期：2000－07－12，2000－09－11 **接受发表**
作者简介：高锦明（1963－）**男，陕西人，博士，副教授，主要从事天然产物化学的研究。**

Key words: *Russula ochroleuca*; Russulaceae; Basidiomycetes; Thioacetic anhydride; Cerebrosides

担子菌纲红菇目红菇科（Russulaceae）真菌全世界约有577种，广布于世界各地。其中红菇属 *Russula* 约280余种（Hawksworth 等，1995），乳菇属 *Lactarius* 约260种（应建浙等，1994）；我国已经报道的乳菇属共131种（含14变种，1变型），红菇属近100种（戴芳澜，1979；应建浙等，1994）。迄今，国外学者曾对欧洲乳菇属真菌子实体中次生代谢产物化学进行了较为系统的研究，而红菇属真菌研究报道较少（Vidari 等，1998）。在系统研究云南高等真菌化学成分过程中，我们对云南产的黄白红菇 *Russula ochroleuca*（Pers.）Fr. 的化学成分进行了研究。

首次从其子实体 EtOH 和 $CHCl_3$ – MeOH（1∶1）的提取物中分离鉴定了11个化合物：2个脑苷脂：1–O–β–D–吡喃葡萄糖基–（2S，3R，4E，8E，2′R）–2–N–（2′–羟基棕榈酰）–9–甲基–4，8–sphingadienine（cerebroside B）**1** 和 1–O–β–D–吡喃葡萄糖基–（2S，3R，4E，8E，2′R）–2–N–（2′–羟基十八烷酰）–9–甲基–4，8–sphingadienine（cerebroside D）**2**；3个麦角甾醇：5α，8α–epidioxy–（22E，24R）–ergosta–6，22–dien–3（–ol **3**，（22E，24R）–ergosta–7，22–dien–3β–ol **4**、（24S）–ergosta–7–en–3β–ol **5**；2个氮杂环化合物：尿嘧啶（uracil 6），腺嘌呤（adenine 7）；1个含硫化合物：硫代乙酸酐（8），以及乙基–β–D–吡喃葡萄糖苷（9），D–阿洛醇（10），硬脂酸（11）。化合物1和2属于脑苷脂类物质（cerebrosides）。此类化合物是动、植物组织细胞膜的组成成分，作为膜抗原和病毒、细菌及其毒素的受体，它们在细胞识别、细胞粘合、调节细胞免疫、决定血型等方面具有重要的生理作用（Bruzik 等，1997）。近年来，对 cerebrosides 的研究已引起人们广泛的重视。国外学者不断从海洋生物中分离得到此类化合物，并合成了大量的类似物，发现其具有抗肿瘤、抗病毒、抗肝毒、免疫促进等作用（Natori 等，1994）。然而，至今有关高等真菌和植物中的此类化合物的研究报道极少。1和2为首次从红菇科真菌得到，其中具有抗真菌作用的1曾从担子菌 *Schizophyllum commune* Fr.：Fr. 中得到（Kawai 等，1983），1和2曾从真菌 *Tylopilus neofelleus* Hongo 中获得（Takaishi 等，1989），它们能诱导子实体的形成（Kawai 等，1983；Takaishi 等，1989）。8作为天然产物系首次报道，并被确认为松针褐斑病菌 *Lecanosticta acicola* 的致病毒素（杨斌，2000）。据报道，化合物3具有抗癌（Matsueda 等，1985），抗炎（Yasukawa 等，1994）和免疫抑制（Fujimoto 等，1994）以及促进血小板凝聚（Lu 等，1985）等作用。最新的药理实验证明，6具有明显的强心作用，而不影响心率，且有增强血管收缩作用，将可能成为新型的强心抗休克有效药物（韩公羽等，1997）。

结果与讨论

化合物1和2为白色无定形粉末混合物，$[\alpha]_D^{25.8}$（c 0.36，MeOH），负 FAB–MS 分别给出准分子离子峰 m/z 726 $[M-1]^-$ 及 754 $[M-1]^-$，负 HR–FABMS 出现1的准分子离子峰 m/z 726.5560 $[M-1]^-$，表明1分子式应为 $C_{41}H_{77}NO_9$（calcd. 726.5520）；负 FAB–MS 显示它们主要碎片峰 m/z：564 $[M-1-162]^-$ 和 592 $[M-1-162]^-$；IR 谱示有仲酰胺（1650，1540 cm^{-1}）及多个羟基（3380 cm^{-1}）及长脂肪链（720 cm^{-1}）存在。EI–MS

表明有脂肪链碎片峰 m/z：69，83，97，111，125，149；1H NMR 谱中，出现 3 组强质子信号：（δ 1.25，br s，nCH_2）及 3 个甲基 δ 0.86（t，J = 6.9 Hz，6H）和 δ 1.61（s，3H）（表 1），推测有 2 个脂肪烃链，且带甲基支链；^{1}H NMR 信号 δ 8.36（d，J = 9.9 Hz，1H，NH）和 δ 175.83（CONH），δ 4.75（m，1H，2 – H）和（ 54.47（CHNH）及连氧碳信号 δ 72.37，72.21 表示脂肪链存在酰胺键和 2 个羟基；从^{13}C NMR 可观察到 4 个烯碳（δ 131.6，132.2，124.0 和 135.6），提示 1 和 2 含有 2 个双键；^{1}H NMR 给出糖残基特征端基质子信号 δ 4.90（d，J = 7.6 Hz）和^{13}C NMR 六碳糖信号（δ 105.3，78.2，78.2，74.8，71.4，62.6），通过酸水解，经 TLC 检测水解产物为 D – 葡萄糖，表明 1 和 2 中糖为 β – D – 吡喃葡萄糖。根据上述事实，提示 1 和 2 属于甲基 – 4，8 – sphingadienine 骨架脑苷脂（Murakami 等，2000；Higuchi 等，1994）。C – 4 位双键几何构型为 E，这归于 H – 4（δ 5.40）和 H – 5（δ 5.56）质子间 J = 15.3 Hz（在 DMSO – d_6 溶剂中）；同时，C – 19 甲基化学位移值（δ 15.93）证明△^{8,9}位双键是 E，因为 3 – 甲基 – 3 – 己烯 Z 和 E 异构体中 C – 3 甲基化学位移值分别是 22.7 和 15.4（Kawai 等，1983）。此外，还可根据双键质子的峰形来判断（Higuchi 等，1994）。如烯质子信号以多重峰出现，则双键构型应为 E 式；反之，以类三重峰（triplet – like）出现，则为 Z 式。1 和 2 分子中烯质子 H – 4 和 – 5（δ 5.97），H – 8（δ 5.25）均表现多重峰，因而进一步佐证这两个双键均为 E 构型，此外，IR 谱在 963 cm^{-1} 的中强吸收带也支持此结论。

化合物 1 和 2 的 2 位化学位移（δ_H 4.75，m；δ_C 54.47）和 3 位化学位移（δ_H 4.75，m；δ_C72.37）分别与合成物〔1 – O – β – D – 吡喃葡萄糖基 –（2S，3R，4E，8E，2′R）– 2 – N –（2′ – 羟基棕榈酰）– 4，8 – sphingadienine〕相应的（δ_H 4.76，m；δ_C 54.2）和（δ_H 4.76，m；δ_C 72.2）（Murakami 等，2000）一致，从而推断 2，3 位相对立体化学为 2S，3R，此外，它们都有正旋光值（1 和 2 为〔α〕$_D^{25.8}$ + 4.86；合成的〔α〕$_D^{20}$ + 5.4）。1 和 2 甲醇解产物经 GC/MS 分析表明，含有 2 个脂肪酸甲酯：2′ – 羟基棕榈酸甲酯 和 2′ – 羟基十八烷酸甲酯，说明 1 和 2 酰基单元由饱和的脂肪链构成，其混合物有负旋光值〔α〕$_D^{24.8}$ – 4.1°，因而 2′位绝对构型为 R（Natori 等，1994）。化合物 1 和 2 的唯一区别是 2 的分子量比 1 高 28，即多 2 个 CH_2，因此 2 的分子式为 $C_{43}H_{81}NO_9$。该混合物经 RP – 8 柱二次分离分别得到单体化合物 1 和 2，由于它们是同源化合物，必有同样的相对立体化学。因此，根据上述证据，化合物 1 和 2 的化学结构分别被确定为 1 – O – β – D – 吡喃葡萄糖基 –（2S，3R，4E，8E，2′R）– 2 – N –（2′ – 羟基棕榈酰）– 9 – 甲基 – 4，8 – sphingadienine 和 1 – O – β – D – 吡喃葡萄糖基 –（2S，3R，4E，8E，2′R）– 2 – N –（2′ – 羟基十八烷酰）– 9 – 甲基 – 4，8 – sphingadienine。利用 2D NMR（^{1}H – ^{1}H COSY，HMBC，HMQC）技术首次对其^{1}H NMR 和^{13}C NMR 进行了全归属。

化合物 8 为无色结晶，FAB – MS 给出准分子离子峰 m/z 117〔M – 1〕$^-$和 EI – MS 显示分子离子峰 m/z 118〔M〕$^+$，分子量为 118；HRFAB – MS 显示 m/z 116.9962〔M – 1〕$^-$，与分子式 $C_4H_6O_2S$（calcd. 116.9976）一致；^{13}C NMR 和 DEPT 实验只示有 1 个羰基（δ 176.1）和 1 个甲基（δ 29.8）存在，^{1}H NMR 在 δ 2.56 处只有 1 个强甲基质子信号峰，说明 8 为对称分子结构；IR 谱示有羰基（1699 cm^{-1}）和甲基（2934 cm^{-1}强宽峰），EI – MS 的主要碎

片离子峰 m/z 76〔M + H（CH_3CO〕$^+$ 和 89〔M – 2 × CH_3〕$^+$。根据上述光谱证据，化合物 8 的结构推定为硫代乙酸酐。该化合物作为天然产物尚未见报道。

表 1 化合物 **1**，**2** 及合成的 4，8 – sphingadienine 型葡糖脑苷脂 NMR 数据（C_5D_5N，400 MHz，J：Hz）

Table 1 NMR spectral data of compounds **1**，**2**，and synthetic glucocerebroside（C_5D_5N，400 MHz，J：Hz）

C/H 位序	1 + 2			合成物	
	δ_H	δ_H *	δ_C	δ_C	δ_H
1	4.69（dd，5.4，10.7 Hb） 4.20（m，Ha）		69.83 t	69.7 t	
2	4.75（m）		54.47 d	54.2 d	4.76（m）
3	4.75（m）		72.37 d	72.2 d	4.76.（m）
4	5.97（m）	5.40（dd，15.3，6.8）	131.64 d	131.6 d	5.95（m）
5	5.97（m）	5.56（dt，15.3）	132.22 d	132.2 d	5.95（m）
6	2.14（m）		39.8 t	35.4 t	
7	2.14（m）		31.93 t	32.8 t	
8	5.25（m）	5.08（t，6.2）	123.99 d	129.8 d	5.48（m）
9			135.64 s	131.0 s	5.48（m）
10	2.00（m）		39.80 t	32.6 t	
11	1.37（m）		28.17 t		
12 – 15	1.25（br s）		29.80 – 29.41 t		
16			31.93 t	32.0 t	
17			22.73 t	22.8 t	
18 – CH_3	0.86（t，6.9）	0.85（t，6.9）	14.05 q	14.1 q	0.85（t，6.3）
19 – CH_3	1.61（s）	1.54（s）	15.93 q		
NH	8.36（d，8.7）	7.40（d，9.3）			8.33（d，8.3）
1′			175.52 s	175.7 s	
2′	4.57（m）	4.54（dd，5.8，6.8）	72.21 d	72.0 d	4.57（m）
3′	1.74（br）		35.46 t		
4′ – 13′/15′	1.25（br s）		29.80 – 29.41 t		
14′/16′			28.04 t	32.0 t	
15′/17′			22.73 t	22.8 t	
16′/18′ – CH_3	0.86（t，6.9）		14.05 q	14.1 q	0.85（t，6.3）
1″	4.90（d，7.6）	4.12（d，7.8）	105.30 d	105.2 d	4.91（d，7.5）
2″	4.03（m）		74.87 d	74.8 d	
3″	4.20（m）		78.23 d	78.0 d	
4″	4.20（m）		71.45 d	71.2 d	
5″	3.89（m）		78.23 d	78.2 d	
6″	4.48（br d，11.5 Hb） 4.33（dd，5.0，11.8 Ha）		62.55 t	62.3 t	

* NMR 测定溶剂：DMSO – d_6。

表 2 化合物 3，4 和 5 的[1]H and ^{13}C NMR **数据**（$CDCl_3$，400MHz）

Table 2 ^{1}H – and ^{13}C – NMR spectral data for compounds **3**，**4** and **5**（$CDCl_3$，400 MHz）

C/H	3		4		5		
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	
1	34.7 t		37.2 t		37.2 t		
2	30.2 t		33.7 t		31.5 t		
3	66.46 d	3.94 m	71.06 d	3.57 m	71.06 d	3.60 m	
4	37.0 t		38.0 t		38.1 t		
5	82.1 s		40.3 d		39.6 d		
6	135.4 d	6.22 d (8.5)	29.7 t		29.6 t		
7	130.8 d	6.48 d (8.5)	117.4 d	6.16 m	117.46 d	6.16 m	
8	79.4 s		139.6 s		139.5 s		
9	51.2 d		49.5 d		49.5 d		
10	37.0 s		34.3 s		34.2 s		
11	23.4 t		21.5 t		21.6 t		
12	39.4 t		39.1 t		39.5t		
13	44.58 s		43.3 s		43.3 s		
14	51.72 d		55.1 d		55.1 d		
15	20.6 t		22.9 t		23.0 t		
16	28.6 t		28.0 t		27.9 t		
17	56.2 d		56.1 d		56.1d		
18	12.88 q	0.86 s	12.10 q	0.517 s	11.85 q	0.534 s	
19	18.18 q	1.06 s	13.02 q	0.785 s	13.02 q	0.796 s	
20	39.66 d		40.42 d		36.64 d		
21	20.88 q	0.97 d (6.6)	21.12 q	0.99d (6.6)	19.04 q	0.926 d (6.3)	
22	135.20 d	5.11 dd (15.3，8.0)	135.69 d	5.17 – 5.18 m	33.72 t		
23	132.35 d	5.19 dd (15.1，7.5)	131.94 d	5.17 – 5.18 m	30.75 t		
24	42.79 d		42.84 d		39.14 d		
25	33.08 d		33.12 d		31.53 d		
26	19.92 q	0.83 d (5.0)	19.93 q	0.79 d (7.0)	17.60 q	0.785 d (6.9)	*
27	19.63 q	0.82 d (5.0)	19.64 q	0.81 d (6.8)	20.49 q	0.857 d (6.8)	*
28	17.55 q	0.89 d (5.3)	17.60 q	0.91 d (6.0)	15.47 q	0.779 d (6.8)	

* 两者可以互换。

实验部分

黄白红菇（*Russula ochroleuca*）新鲜子实体采于云南哀牢山，标本由昆明植物研究所分类室王向华女士鉴定。熔点用国产的 XRC – 1 型显微熔点仪测定（未校正）。旋光由 JASCO – 20 仪测定。IR 由 Bio – Rad FTS – 135 仪测定。UV 由 UV210A 仪测定。NMR 由 Bruker AM – 400 和 Bruker DRX – 500 仪测定，TMS 内标。MS 由 VG Auto Spec – 3000 仪测定。薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品，LiChroprep RP – 8（40 – 63 μm）为 Merck 产品。GC/MS 用美国 Finnigan 4510 GC/MS 联用仪测定，条件：灯源电流 0.25 mA，电子能量 70 eV，信增电压 1300 V ；色谱条件：色谱柱 HP5 石英毛细管柱（30 m × Ø 0.25 mm），柱温 160 ~ 240/5℃，分流比 30:1，气化室温度 230℃，柱前压 10P，气体：高纯 He。

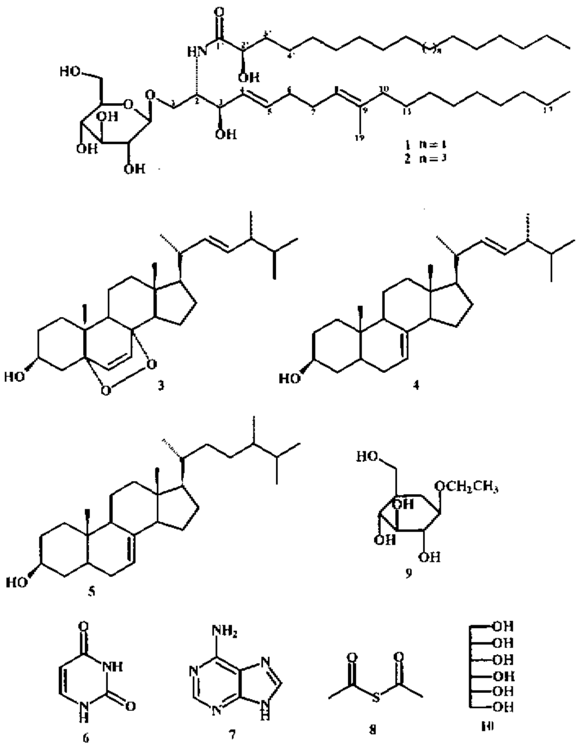

图 1　化合物 1 ~ 10 的化学结构

Fig.1　The structures of compounds 1 – 10

将新鲜黄白红菇子实体用工业酒精浸提，残渣干后（210 g）继用工业酒精浸提 2 次，再用 $CHCl_3$/MeOH（1∶1）提取 3 次，将所有提取液减压浓缩合并，加水悬浮，用 $CHCl_3$ 萃取得膏状物 A（9 g）和水相 B。A 部分经硅胶（H）VLC 层析，石油醚/乙酸乙酯（100∶0 ~ 20∶80）和乙酸乙酯/甲醇（80∶20）洗脱，石油醚/乙酸乙酯（95∶5）洗脱部分经 PTLC（$CHCl_3$/MeOH，50∶1）和 RP – 8 柱（MeOH/H_2O，9∶1）分离纯化分别得 4（10 mg）和 5（4 mg）；同一极性（95∶5）另一洗脱部分得 11（300 mg）；石油醚/乙酸乙酯（70∶30）洗脱部分经乙酸乙酯反复重结晶得到 3（27 mg）；乙酸乙酯 – 甲醇（80∶20）部分经乙酸乙酯重结晶得到 1 和 2 的混合物（61 mg），反复经 RP – 8 柱（85% MeOH – H_2O）分离得纯化合物 1（31 mg）和 2（16 mg）。B 部分浓缩后，用甲醇溶解，未溶部分经乙醇/水反复重结晶，得化合物 10（5 g）；可溶部分经硅胶柱层析（$CHCl_3$/MeOH/H_2O，7∶3∶0.5）分成 6 个组分，组分 1 经 $CHCl_3$/MeOH（9∶1）重结晶得 6（15 mg），组分 2 再经硅胶柱层析（$CHCl_3$/MeOH，20∶1 ~ 15∶1）和 RP – 8（1% – 10% MeOH）柱依次得 9（195 mg）和 7（5.6 mg）；组分 3 得 8（45 mg）。

化合物 1 和 2 的甲醇解：化合物 1（53.8 mg）与 2 mL 0.9 mol/L 盐酸（82% 甲醇 – 水）

在 80℃回流 18 h，经石油醚萃取（4 × 10 mL），按常法处理后，上硅胶柱层析（石油醚/乙酸乙酯，8∶2）得到混合的脂肪酸甲酯（21.3 mg），经 GC/MS 分析鉴定为 2′ – 羟基棕榈酸甲酯 和 2′ – 羟基十八烷酸甲酯，其混合物的 $[\alpha]_D^{24.8}$ – 4.1°（c 0.0061，$CHCl_3$），二者的含量分别为 76.9% 和 17.3%，比例为 4.45∶1。2′ – 羟基棕榈酸甲酯：t_R = 13.4 min，m/z = 286 $[M]^+$，227 $[M-59]^+$；2′ – 羟基十八烷酸甲酯：t_R = 16.4min，m/z = 314 $[M]^+$，255 $[M-59]^+$；^1H NMR（$CDCl_3$，400 MHz）δ：4.21（1H，dd，J = 4.3，7.3 Hz，H – 2），3.79（3H，s，OCH_3），1.78（1H，m），1.64（1H，m），1.42 ~ 1.22（n CH_2，br s），0.88（3H，t，J = 7.3 Hz，CH_3）。

1 和 2 的混合物：$[\alpha]_D^{27}$ + 5.2°（c 0.3，MeOH），^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3380（OH），2960，1650，1540，1000 – 1100，720；EI – MS m/z：69，83，97，111，125，149。

Cerebroside B（1）：白色无定形粉末，mp 144 ~ 146℃；$C_{41}H_{77}NO_9$；负 FAB – MS m/z：726 $[M-1]^-$，564 $[M\text{-}1-162]^-$；负 HRFAB – MS m/z：726.5561 $[M-1]^-$（$C_{41}H_{77}NO_9$，calcd. 726.5520）。

Cerebroside D（2）：白色无定形粉末，mp 147 ~ 149℃；$C_{43}H_{81}NO_9$；负 FABMS m/z：754 $[M-1]^-$，592 $[M-1-162]^-$。

化合物（3）：无色针晶，$C_{28}H_{46}O$，IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3525，3309（OH），2957，2873，1653（C = C），1459，1377，1046，1029，985，970，969，935，858（– O – O –）；EI – MS m/z：428 $[M^+]$，410，396，363，303，251，152，107，95，81，69；^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 2。上述波谱数据都与文献值完全一致（高锦明等，2000）。

化合物（4）：无色针晶，$C_{28}H_{46}O$，EI – MS m/z（%）：398 $[M]^+$（63），383 $[M-Me]^+$（17），365 $[M-Me-H_2O]^+$（5），273 $[M-C_9H_{17}]^+$（41），271 $[C_{18}H_{27}O]^+$（59），255 $[M-H_2O-C_9H_{17}]^+$（61），125 $[C_9H_{17}]^+$（6），69（78）；^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 2。以上波谱数据和理化性质均与文献值（姜宏哲等，1990；Lu 等，1985）一致。

（24S）– ergosta – 7 – en – 3β – ol（5）：无色针晶，$C_{28}H_{46}O$，EI – MS m/z（%）：400 $[M]^+$（100），385 $[M-Me]^+$（28），382 $[M-H_2O]^+$（4），367 $[M-Me-H_2O]^+$（3），273 $[M-C_9H_{19}]^+$（41），254 $[M-H_2O-C_9H_{19}]^+$（6），230 $[M-C_9H_{19}-C_3H_6]^+$（7），212 $[M-H_2O-C_9H_{19}-C_3H_6]^+$（5）；$^1H$ 和 ^{13}C NMR 数据见表 2。以上波谱数据和理化性质均与文献值（Shirane 等，1996）一致。

尿嘧啶（pyrimidine – 2，4 – dione，Uracil）（6）：白色无定形粉末，mp > 300℃，$C_4H_4N_2O_2$；EI – MS m/z（%）：112 $[M^+，100]$，69，42，28；负 FAB – MS m/z：111 $[M-1]^-$；^1H NMR（DMSO – d_6，400 MHz）δ：7.37（1H，d，J = 7.6 Hz，H – 6），5.44（1H，d，J = 7.6 Hz，H – 5）；^{13}C NMR（DMSO – d_6，400 MHz）δ：164.45（C – 4），151.56（C – 2），142.20（C – 6），100.31（C – 5）. 上述波谱数据均与文献值（Staubmann 等，1999）一致。

腺嘌呤（adenine）（7）：白色无定形粉末，$C_5H_5N_5$，mp > 350℃（分解）；负 FAB – MS m/z：134 $[M-H]^-$；EI – MS（70 eV）m/z（%）：135 $[M^+，100]$，108，81，66，54；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3146 – 3425，1681，1664，1607，1578，1479，1422，1339，1299，1206，1133，

1103，1070，1058，1031，722，641；^{13}C NMR（DMSO－d_6，400 MHz）δ：151.5（d，C－2），151.9（s，C－4），116.6（s，C－5），154.4（s，C－6），139.8（d，C－8）；^{1}H NMR（DMSO－d_6，400 MHz）(：7.62（s，1H，H－8），7.59（s，1H，H－2），6.59（br s，^{1}H，H_2）。**根据以上波谱数据和理化性质，该化合物的结构被确定为腺嘌呤。**

硫代乙酸酐（thioacetic anhydride）（8）：**无色结晶**，mp 141～145℃；**负** FAB－MS m/z：117〔M－H〕$^-$；**负** HRFAB－MS m/z：116.9962〔M－1〕$^-$（$C_4H_6O_2S$，calcd. 116.9976）；EI－MS m/z：119〔M＋H〕$^+$，75，89；^{13}C NMR（CD_3OD，400 MHz）δ：29.8（CH_3×2，s），176.1（C＝O ×2）；^{1}H NMR（CD_3OD，400 MHz）(：2.55（6H，s，CH_3×2）。

化合物（9）：$C_8H_{16}O_6$；**无色糖浆状；负** FABMS m/z：207〔M－H〕$^-$；^{13}C NMR（CD_3OD，400 MHz）δ：103.98（C－1，d），78.00（C－3，d），77.78（C－5，d），75.02（C－2，d），71.63（C－4，d），66.23（C－1，t），62.69（C－6，t），15.41（C－2，q）；^{1}H NMR（CD_3OD，400 MHz）δ：27（d，J＝7.8 Hz，1－H），3.62，3.97（m，1－H2），3.17－3.91（m，5H），1.21（t，J＝7.0 Hz，2－H3）；**按常法乙酰化，其乙酰化物的** EI－MS **特征碎片峰** m/z：331，271，229，211，169，109 **支持吡喃葡萄糖的存在。根据以上波谱数据和理化性质，该化合物的结构被确定为乙基**－β－D－**吡喃葡萄糖苷。**

D－**阿洛醇**（10）：**无色针晶**，$C_6H_{14}O_6$，$[\alpha]_D^{20.7}$21 0（c 0.0.36，H_2O）**为内消旋**，154.5－156℃；IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3271，2959，2936，1461，1377，1351，1332，1304，1092，1025，932，890，874，712；^{1}H NMR（400 MHz，C_5D_5N）δ：4.36（q，4H），4.54（m，7H），4.86（d，3H）；^{13}C NMR（DMSO－d_6，400 MHz）δ：73.45（d，C－3，C－4），72.33（d，C－2，C－5），65.54（t，C－1，C－6）；EI－MS m/z（%）：183〔M＋H〕$^+$（36.4），146（15.2），133（70.2），115（25.8），103（73），93（53），85（49.5），74（84），73（100），61（88.8）。**上述波谱数据和理化性质均与文献值（高锦明等，**2000）**完全一致。**

硬脂酸（11）：**白色结晶**，mp 67～69℃，IR，^{1}H **和** ^{13}C NMR，MS **波谱数据都与文献值（高锦明等，**2000）**完全一致。**

致谢　感谢纪大干研究员、刘培贵研究员和王向华女士的大力支持和帮助。

〔参 考 文 献〕

应建浙，臧穆，1994. 西南地区大型经济真菌〔M〕. 北京：科学出版社，292

姜宏哲，何姣青，1990. 树舌灵芝之成分研究〔J〕. Chemistry，**48**（4）：253－258

范云柏，赵玉英，李艳梅，等，1996. 地构叶化学成分研究〔J〕. 天然产物研究与开发，**8**（4）：20－23

高锦明，董泽军，刘吉开，2000. 蓝黄红菇的化学成分〔J〕. 云南植物研究，**22**（1）：85－89

韩公羽，梁华清，张为东，等，1997. 四川江油附子生物碱和新的强心成分研究〔J〕. 天然产物研究与开发，**9**（3）：30－34

戴芳澜，1979. 中国真菌总汇〔M〕. 北京：科学出版社，706－713

Bruzik K S，Nyholm P G，1997. NMR study of the conformation of Galactocerebroside in Bilayers and solution：galactose reorientation during the metastable－stable gel transition〔J〕. *Biochemistry*，**36**（3）：566－575.

Fujimoto H，Nakayama M，Nakayama Y，*et al*，1994. Isolation and characterization of immunosuppressive components of three mush-

rooms，*Pisolithus tinctorius*，*Microporus flabelliformis* and *Lenzites betulina*〔J〕. *Chem Pharm* Bull，**42**(3)：694

Hawksworth D L，Kirk P M，Sutton B C，*et al*，1995. Dictionary of the Fungi (sthe ed)〔M〕. Cambridge：University Press，401

Higuchi R，Inagaki M，Togawa K *et al*，1994. Isolation and structure of cerebrosides from the sea cucumber *Pentacta australis*〔J〕. *Liebigs Ann Chem*，(7)：653—8

Lu W，Adachi I，Kano K，*et al*，1985. Platelett aggregation potentiators from Cho-Rei〔J〕. *Chem Pharm Bull*，**33**(11)：5083—5087

Kawai G，Ikeda Y，1983. Chemistry and functional moiety of a fruiting inducing cerebroside in *Schizophyllum commune*〔J〕. *Biochimica et Biophysica Acta*，754，243

Matsueda S and Katsukura Y，1985. Antitumor-active photochemical oxidation products of provitamin D〔J〕. *Chem Ind*，411—412

Murakami T，Shimizu T，Taguchi K，2000. Synthesis of sphingadienine-type glucocerebrosides〔J〕. *Tetrahedron*，**56**：533—545

Natori T，Morita M，Akimoto K，*et al*，1994. Agelasphins，novel antitumor and immunostimulatory cerebrosides from the marine sponge Agelas mauritianus〔J〕. *Terahedron*，**50**(9)：2771—2784.

Shirane N，Takenaka H，Ueda K，*et al*，1996. Sterol analysis of DMI-resistant and - sensitive strains of *Venturia inaequalis*〔J〕. *Phytochemistry*，**41**(5)：1301—8

Staubmann R，Schubert-Zsilavecz M，Hiermann A，*et al*，1999. A complex of 5-hydroxypyrrolidin-2-one and pyrimidine-2，4-dione isolated from *Jatropha curcas*〔J〕. *Phytochemistry*，50，337- 8

Takaishi Y，Ohashi T，Tomimatsu T，1989. Ergosta-7，22-dien-3β-ol glycoside from *Tylopilus neofelleus*〔J〕. *Phytochemistry*，**28**(3)：945-7

Vidari G，Che Z L，Garlaschelli，L，1998. New Nardosinane and aristolane sesquiterpenes from the fruiting bodies of *Russula lepida*〔J〕. *Tetrahedron*，**39**，6073—6

Yasukawa K，Aoki T，Takido M，*et al*，1994. Inhibitory effects of ergosterol isolated from the edible mushroom *Hypsizygus marmoreus* on TPA-induced inflammatory ear oedema and tumor promotion in mice〔J〕. *Phytother Res*，**8**：10—13